



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 B01J 21/06, B01D 53/86	A1	(11) 国際公開番号 WO00/09258 (43) 国際公開日 2000年2月24日 (24.02.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04224 (22) 国際出願日 1999年8月5日 (05.08.99) (30) 優先権データ 特願平10/244356 1998年8月17日 (17.08.98) JP 特願平11/56754 1999年3月4日 (04.03.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP] 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 森 洋一 (MORI, Yoichi) [JP/JP] 〒253-0045 神奈川県茅ヶ崎市十間坂1-6-18-B202 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 社本一夫, 外 (SHAMOTO, Ichio et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR TREATING WASTE GAS CONTAINING FLUOROCHEMICAL (54) 発明の名称 フッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法及び装置 <div data-bbox="243 1281 1429 1596"> </div>		

(57)要約

C₂F₆等のフッ素含有化合物を含有する排ガス1を、例えば、800℃～900℃の高温に加熱されているγ-アルミナ等の酸化アルミニウム3と接触させて、フッ素含有化合物を分解する方法及び装置。フッ素含有化合物中のフッ素原子がHFになるのに必要なモル数以上のH₂が存在していてもよい。フッ素含有化合物の分解率が高く、寿命が長く、COの発生が少ない。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャド
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GM	ガンビア	MC	モナコ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TZ	タンザニア
BS	バハマ	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	UA	ウクライナ
CF	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モリタニア	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CN	中国	IT	イタリア	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CO	コロンビア	JP	日本	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ			NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス			NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
		KR	韓国				

明 細 書

フッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法及び装置

5 発明の属する技術分野

本発明は、フッ素含有化合物を含む排ガスを処理する方法及び装置に関し、特に、半導体工業で C_2F_6 、 C_3F_8 、 CF_4 、 CHF_3 、 SF_6 、 NF_3 により半導体製造装置のチャンバー等の内面等をドライクリーニングする工程や半導体デバイス上の各種膜をエッチングする際に排出される C_2F_6 、 C_3F_8 、 CF_4 、 CHF_3 、 SF_6 、 NF_3 を効率良く分解する処理方法と装置に関する。

関連技術

半導体工業においては、半導体製造工程の中で多種類の有害ガスが使用され、環境への汚染が懸念されている。化学蒸着（CVD）工程、エッチング工程等からの排ガス中に含まれている C_2F_6 は、地球温暖化ガスとしてその除去システムの確率が急務とされている。

例えば、エッチング装置等の半導体デバイスの製造装置を用いて、シリコンウエハ等のドライエッチングを行うときには、 CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 等のフッ化炭化水素類などが用いられる。そして、エッチング装置からの排ガスには、 CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 等のフッ化炭化水素類が含まれている。

また、半導体デバイスの製造装置のクリーニングの際にフッ素含有化合物を含む排ガスが排出される場合がある。半導体基板に薄膜を形成するときには、半導体デバイス製造装置として化学蒸着装置が用いられる。そして、化学蒸着装置のチャンバーや配管の内面に付着する薄膜を ClF_3 ガスでクリーニングする際に、様々なフッ素含有ガスを含む排ガスが化学蒸着装置から排出される。

従来から C_2F_6 等のフッ素含有化合物の処理方法として、種々の分解技術や回収技術が提案されている。特に、分解技術としては、触媒加熱分解方式として、次のような化合物、例えば、Pt触媒、ゼオライト系触媒、活性炭、活性アルミナ、アルカリ金属、アルカリ土類金属、金属酸化物などの使用が挙げられるが、いずれも有効な処理方法が見出されていない。

従来技術のうち触媒加熱分解方式では、加熱した触媒に C_2F_6 を通して分解処理する方法であるが、いずれも分解率が低い、処理剤の寿命が短い、副生成物として処理が困難な一酸化炭素(CO)が発生する、などの難点があった。

そこで、本発明は、従来技術が有する上記問題点を解消し、分解率が高く、長期有効で、しかも一酸化炭素(CO)の発生が少ない、フッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法と装置を提供することを課題とする。

発明の概要

本発明の一側面では、フッ素含有化合物を含有する排ガスを、前記フッ素含有化合物を分解するのに十分な高温にて、酸化アルミニウムと接触させて、前記排ガス中のフッ素含有化合物を分解する方法が提供される。

本発明において、前記接触工程が、前記フッ素含有化合物中のフッ素原子がHFになるのに必要なモル数以上の水素ガス(H_2)の存在下で行われることが好ましく、前記接触工程が、前記フッ素含有化合物中のフッ素原子がHFになるのに必要なモル数の1.5倍以上の水素ガス(H_2)の存在下で行われることが更に好ましい。

また、前記接触工程が、前記水素ガスのモル数以上の酸素ガスの存在下で行われることが好ましい。

更に、前記フッ素含有化合物が、炭素原子、硫黄原子又は窒素原子を含み、前記接触工程が、前記炭素原子が CO_2 になるのに必要なモル数以上、前記硫黄原子が SO_2 になるのに必要なモル数以上、又は窒素原子が NO_2 になるのに必要なモル数以上の酸素ガス(O_2)の存在下で行われることが好ましい。

更にまた、前記酸化アルミニウムが、 γ -アルミナを含むことが好ましい。前記酸化アルミニウムが、粒状であることが好ましい。

また、前記高温が、約800℃～約900℃の温度範囲であることが好ましい。

更に、前記フッ素含有化合物が、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CF_4 、 CHF_3 、 SF_6 又は NF_3 を含むことが好ましい。更にまた、前記排ガスが、半導体デバイス製造装置から排出されたものであることが好ましい。

前記排ガスから前記酸化アルミニウムの触媒毒を除去し、次いで、前記接触工

程を行うことが好ましい。更に、前記排ガスから SiF_4 を除去し、次いで、前記接触工程を行うことが更に好ましい。

前記接触工程の後に、更に、酸性ガスを除去する工程を有することが好ましい。水を用いて酸性ガスを除去することが更に好ましい。

- 5 本発明の他の側面では、酸化アルミニウムを収容する容器と、フッ素含有化合物を含有する排ガスを、前記容器に通す通路と、を含む、フッ素含有化合物を含む排ガスの処理装置が提供される。

本発明において、前記酸化アルミニウムを、フッ素含有化合物を分解するのに十分な高温に加熱することができる、加熱装置を更に含むことが好ましい。

- 10 また、フッ素含有化合物中のフッ素原子が HF になるのに必要なモル数以上の水素ガス (H_2) を供給するための供給装置を更に含むことが好ましい。

更に、酸化剤を供給するための供給装置を更に含むことが好ましい。

- 更にまた、前記フッ素含有化合物が、炭素原子、硫黄原子又は窒素原子を含み、前記酸化剤は、前記炭素原子が CO_2 になるのに必要なモル数以上、前記硫黄原子が SO_2 になるのに必要なモル数以上、又は窒素原子が NO_2 になるのに必要なモル数以上の O_2 を供給するための供給装置を更に含む、ことが好ましい。
- 15

前記酸化アルミニウムが、 γ -アルミナを含むことが好ましく、前記酸化アルミニウムが、粒状であることが更に好ましい。

- 前記通路が、半導体デバイス製造装置の排出口に連結されていることが好ましい。
- 20 い。

前記容器が、充填塔であることが好ましい。

また、前記容器の上流に、排ガスから前記酸化アルミニウムの触媒毒を除去する前処理装置を更に有することが好ましい。前記容器の上流に、排ガスから SiF_4 を除去する前処理装置を更に有することが好ましい。

- 25 更に、前記容器の下流に、酸性ガスを除去する後処理装置を有することが好ましい。更にまた、前記後処理装置が、水を用いて酸性ガスを除去することが好ましい。

また、本発明の他の側面では、チャンバー内にて、半導体デバイスの前駆体を、フッ素含有化合物を含むエッチングガス又はそのプラズマでエッチングする工程

と；

- 5 フッ素含有化合物を含有する排ガスを前記チャンバーから排出する工程と；
前記排ガスを、前記フッ素含有化合物を分解するのに十分な高温にて、酸化アルミニウムと接触させて、前記排ガス中のフッ素含有化合物を分解する工程と；
を含む、半導体デバイスの製造方法が提供される。

また、前記接触工程が、前記フッ素含有化合物中のフッ素原子がHFになるのに必要なモル数以上の水素ガス (H_2) の存在下で行われることが好ましい。

- 更に、本発明の他の側面では、化学蒸着装置のチャンバー内において、薄膜形成ガスを半導体デバイスの前駆体に化学蒸着させて薄膜を形成する工程と、
10 得られた半導体デバイスを前記チャンバーから取り出す工程と、
前記化学蒸着装置の前記チャンバーを、フッ素含有化合物を含むクリーニングガスでクリーニングする工程と、

- フッ素含有化合物を含む、前記クリーニング工程の排ガスを、前記フッ素含有化合物を分解するのに十分な高温にて、酸化アルミニウムと接触させて、前記排
15 ガス中のフッ素含有化合物を分解する工程と；
を含む、半導体デバイスの製造方法が提供される。

また、前記接触工程が、前記フッ素含有化合物中のフッ素原子がHFになるのに必要なモル数以上の水素ガス (H_2) の存在下で行われることが好ましい。

20 図面の簡単な説明

- 図1は、本発明の一実施態様の装置の説明図である。
図2は、本発明の他の実施態様の装置の説明図である。
図3は、本発明の他の実施態様の装置の説明図である。
図4は、本発明の他の実施態様の装置の説明断面図である。
25 図5は、エッチング装置の一実施態様の説明図である。
図6は、エッチング装置の他の実施態様の説明図である。
図7は、本発明の他の実施態様の装置の説明図である。

発明の好ましい実施の形態

本発明の一側面では、 γ -アルミナなどの酸化アルミニウムを触媒として、フ

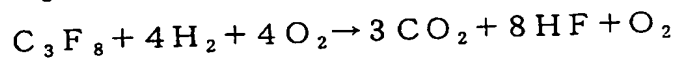
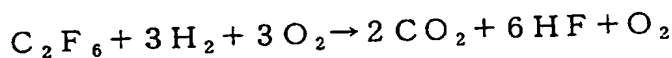
- 5 フッ素含有化合物を高温にて分解する。例えば、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CF_4 等のペルフルオロカーボンを分解することができるし、 CHF_3 などの有機フッ素化合物、 SF_6 、 NF_3 などの無機フッ素化合物も分解することができる。即ち、フッ素含有化合物中のフッ素-炭素結合、フッ素-硫黄結合、フッ素-窒素結合などを切断することができる。

フッ素含有化合物には、 $C_2Cl_3F_3$ 、 $C_2Cl_2F_4$ 、 C_2ClF_5 などのクロロフルオロカーボンも含まれ、このようなクロロフルオロカーボンも分解することができる。もっとも、フッ素含有化合物は、塩素原子を含まないことが好ましく、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子の何れも含まないことが好ましい。

- 10 本発明の一実施態様では、排ガス中に H_2 ガス、特に、 H_2 ガスと O_2 ガスとを添加することにより、フッ素含有化合物の格段に分解効率が上昇する。 H_2 ガスを用いることにより、フッ素含有化合物を HF に分解することができる。

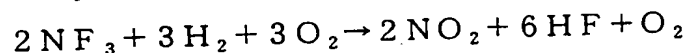
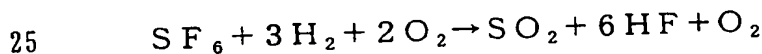
以下、 H_2 ガスと O_2 ガスとを共に添加する実施態様を主に説明する。

- 15 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CF_4 等のフッ素含有化合物は、十分な水素ガス及び酸素ガスの存在下、高温に加熱した γ -アルミナに接触させると、次の反応式にしたがい、 CO_2 と HF に分解される。

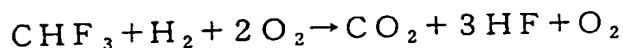


- 20 $CF_4 + 2H_2 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 4HF + O_2$

また、 SF_6 、 NF_3 に対し、酸素過剰の酸化性雰囲気下で同様の反応をさせると、下記の反応が起きて、分解する。

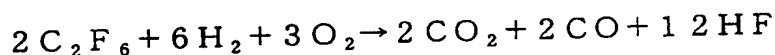


また、 CHF_3 に対し、酸素過剰の酸化性雰囲気下で同様の反応をさせると、下記の反応が起きて、分解する。



上記に鑑み、本発明の一実施態様では、フッ素含有化合物中のフッ素原子がH
5 Fになるのに必要なモル数以上の水素ガス（ H_2 ）の存在下で、フッ素含有化合物を酸化アルミニウムに接触させる。フッ素含有化合物が、例えば CHF_3 のようにH原子を含む場合には、フッ素含有化合物中の水素原子と、添加する水素ガス（ H_2 ）の水素原子との和が、フッ素含有化合物中のフッ素原子のモル数以上になるように、水素ガスを添加すればよい。接触工程が、フッ素含有化合物中のフ
10 ッ素原子がHFになるのに必要なモル数の1.5倍以上の水素ガス（ H_2 ）の存在下で行われることが更に好ましい。

もつとも、フッ素含有化合物中のフッ素原子と反応するのには、十分な量の H_2 が存在している場合であっても、 O_2 の添加量が炭素原子のモル数以下の場合には、次式により、例えば、 C_2F_6 は CO_2 、HFに分解されるだけでなく、CO
15 が多量に生成する。



以上に鑑み、本発明の一実施態様では、フッ素含有化合物中の炭素原子がCO
20 $_2$ になるのに必要なモル数以上、フッ素含有化合物中の硫黄原子が SO_2 になるのに必要なモル数以上、又はフッ素含有化合物中の窒素原子が NO_2 になるのに必要なモル数以上の O_2 の存在下で分解することが好ましく、このモル数の1.5倍以上の O_2 の存在下で分解することが更に好ましい。

酸化アルミニウムとしては、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ、 θ -アルミナなど
25 を用いることができ、 γ -アルミナが好ましい。酸化アルミニウムには、微量のケイ素、ボロン；鉄、クロム、銅、ニッケル、パラジウム、白金等の遷移金属が含まれていても良い。また、酸化アルミニウムの表面がコーティング等で処理されていてもよい。

酸化アルミニウムの形状は、特に限定するものではなく、粒状、粉末状、ハニ

カム状であってもよい。粒状又は粉末状のときには、球状であることが、取り扱い上好ましい。

酸化アルミニウムの粒度は、排ガスを通させた時に、通気抵抗が上昇しない範囲であり、かつ、接触面積を大きくとるために細かい方がよく、例えば、0.

5 8 mm～2. 6 mmが望ましい。

アルミナの比表面積は、100～400 m²/gであることが好ましく、120～300 m²/gであることが更に好ましい。

酸化アルミニウムの温度は、触媒活性が得られる高温であればよい。温度はフッ素含有化合物にも依存するが、例えば、C₂F₆、C₃F₈、CF₄、CHF₃、
10 SF₆又はNF₃の場合には、800℃～900℃の範囲が好ましい。フッ素原子が塩素原子に置換されたクロロフルオロ化合物では、塩素原子の数が増加するに従って、反応温度は低くても良くなる。

本発明の実施態様の装置を図1～図3に示す。図1は、排ガス1中にH₂とO₂を別々に導入している。図2は、排ガス1中にH₂とO₂を同時に導入している。
15 図3では、充填カラム2中に排ガス1、H₂とO₂を別々に導入している。図中、3はγ-アルミナ、4はヒーターを示す。

このように、H₂を排ガスに添加し、次いで、O₂を排ガスに添加してもよい。あるいは、H₂とO₂とを排ガスに添加してもよい。更に、充填塔2に排ガス、H₂及びO₂を一度に入れて、充填塔2の内部で排ガスと、H₂及びO₂を混合しても
20 よい。

H₂を供給するための供給装置は、例えば、水素ガスを貯蔵する高圧シリンダと一と、供給する水素ガスの圧力及び流量を制御するレギュレーターとを含む。O₂を供給するための供給装置は、例えば、酸素ガスを貯蔵する高圧シリンダと、供給する水素ガスの圧力及び流量を制御するレギュレーターとを含む。

25 図1、図2及び図3では、H₂ガス、O₂ガスを含む混合ガス及び排ガスは、下向流で充填塔2に導入されている。しかし、下向流ではなく、上向流であってもよい。

充填塔2を通った後の排ガス中には、HFが含まれるため、既設の水スクラバー塔に通ガスするなどして、HFを除去した上で大気に放出する。また、一酸化

炭素（ＣＯ）を必要に応じて、酸化触媒等により分解除去する。

図４に、本発明の装置の一実施態様を示す。装置には、フッ素含有化合物を含む排ガスを容器１０に導入するための通路１６が容器１０の頂部１０ａに連結され、処理ガスを容器１０から排出するための通路１８が容器１０の底部１０ｂに連結されている。通路１６は、例えば、半導体デバイス製造装置の排出口に連結されている。

容器１０は、下部に設けられた支持床１１と、支持床１１に支持されている酸化アルミニウム１２と、酸化アルミニウム１２の上方の第１の空隙部１３と、酸化アルミニウム１２の下方の第２の空隙部１４と、を含む。上記支持床１１は、排ガスを通過させるが酸化アルミニウム１２を通過させない程度の大きさの多数の小さな孔を有する。支持床は、例えば、ステンレス鋼から構成される板状部材である。空隙部１３及び第２の空隙部１４は、通路１６から供給された排ガス又は混合ガスが上記酸化アルミニウム１２に常に所望の速度で流れるために十分な大きさである。

図４の実施態様とは異なって、通路１８から排ガスを導入し、通路１６から処理ガスを排出してもよい。

容器１０の外側には、酸化アルミニウム１２を加熱することができる、加熱装置２０が設けられている。加熱装置４０には、特に制限がない。電気ヒーターであってもよいし、熱媒体で加熱してもよいし、充填塔２の外側をバーナを照射して加熱してもよい。

半導体デバイスの製造装置としては、エッチング装置、化学蒸着（ＣＶＤ）装置が挙げられる。半導体デバイスの製造装置から発生した排ガスには、半導体デバイスの製造プロセスで発生した排ガス、半導体デバイスの製造後における製造装置のクリーニングで発生した排ガスが含まれる。

半導体デバイスは、制限がなく、ダイオード、トランジスタ、サイリスタ、ＲＯＭ、ＲＡＭ等のメモリ、ＣＰＵ等が含まれる。

半導体デバイスの前駆体としては、半導体からなる基板、その基板に薄膜を積層した前駆体が挙げられる。基板の半導体には、シリコン等のＩＶ属元素；ＩＩ－Ｉ－Ｖ化合物半導体、ＩＩ－Ｖ化合物半導体等の化合物半導体等が含まれる。

半導体デバイスの前駆体をエッチングガス又はそのプラズマでエッチングする際には、排ガスが排出される。半導体デバイスの製造方法におけるエッチング工程については、例えば、特公昭56-14151号公報、特公昭57-45310号公報に記載されている。特公昭56-14151号公報、特公昭57-45310号公報の開示の全てが、本願明細書に援用される。また、Jacqueline I. Kroschwitz, Mary Howe-Grant 編「カーク・オスマー(Kirk-Othmer)化学技術辞典」(Encyclopedia of Chemical Technology)、第4版、第21巻、720~816頁、ジョン・ウィリー&サンズ(John Wiley & Sons, Inc.)、1997年には、半導体の製造方法、半導体デバイスについて記載されている。この記載の全てが本願明細書に援用される。更に、M. S. Tyagi 著、「半導体物質及びデバイス入門」(Introduction to Semiconductor Materials and Devices)、ジョン・ウィリー&サンズ(John Wiley & Sons, Inc.)、1991年、299~562頁には、半導体デバイスについて記載されており、その記載は本願明細書に援用される。更に、「半導体物質及びデバイス入門」563~612頁には、半導体デバイスの製造方法が記載されており、その記載も本願明細書に援用される。

エッチングには、エッチングガスの物理的衝撃によりエッチングするスパッタエッチング、エッチングガスの物理的衝撃及びエッチングガスとの化学反応の相乗効果でエッチングする反応性イオンエッチング、エッチングガスの物理的衝撃を実質的に伴うことなく、エッチングガスとの化学反応でエッチングするプラズマエッチングが含まれる。

スパッタエッチングでは、エッチングガスとして、 CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 等のフッ化炭化水素類が好適に用いられる。反応性イオンエッチング及びプラズマエッチングでは、エッチングガスとして、 BCl_3 、 BF_3 、 Cl_2 等が好適に用いられる。

図5は、エッチング装置の一実施態様の説明図である。エッチング装置は、真空チャンバー50と、真空チャンバー50の内部に配置される電極52とを有する。電極52は、高周波電圧58に接続されている。電極52に半導体デバイスの前駆体62、例えば、半導体ウェハが置かれる。エッチングガス64を真空チャンバー50内に流通させつつ、電極52に高周波電圧を印加することにより、

半導体デバイスの前駆体 6 2 に対してスパッタエッチング又は反応性イオンエッチングを行う。この場合には、エッチングガス 6 4 の種類によって、スパッタエッチングか反応性イオンエッチングかが定まる。そして、排ガス 6 6 が真空チャンバーから排出され、排ガス処理装置に導入される。

- 5 図 5 では、一つの電極が用いられた。しかし、図 6 に示すように、一対の電極 5 4、5 6 が用いられても良い。図 6 で、エッチングガス 6 4 を真空チャンバー 5 0 内に流通させつつ、電極 5 4 及び電極 5 6 に高周波電圧 5 8 を印加することにより、電極 5 4 上に置かれた半導体デバイスの前駆体 6 2 に対してスパッタエッチング又は反応性イオンエッチングを行う。そして、排ガス 6 6 が真空チャン
10 ーバーから排出され、排ガス処理装置に導入される。

- 図 7 は、本発明の他の実施態様の説明図である。半導体デバイス製造装置等から排出された、フッ素含有化合物を含む排ガスは、流路 4 2 を介して、フッ素含有無機化合物などを除去するための前処理装置 3 2 に導かれる。そして、排ガスは、流路 4 4 を介して、酸化アルミニウムを含む充填塔 1 0 に導かれる。次いで、
15 流路 4 6 を介して、HF などの酸性ガスを除去するための後処理装置 3 4 に導かれ、流路 4 8 より排出される。充填塔 1 0 としては、例えば、図 4 に示されたものを用いることができる。

前処理装置としては、例えば、ゼオライト等の固形薬剤を充填した乾式装置、又は、薬液を用いた湿式装置が挙げられる。

- 20 半導体デバイス製造装置等から排出された排ガスには、テトラフルオロ炭素 (CF_4) とともに、テトラフルオロケイ素 (SiF_4)、酸素ガス (O_2) が含まれていることがある。そして、テトラフルオロケイ素 (SiF_4) 及び酸素ガス (O_2) は、互いに反応して、固体の酸化シリコン (SiO_2) が生成する。即ち、テトラフルオロ炭素 (CF_4) とともに、テトラフルオロケイ素 (SiF_4)、酸素ガス
25 (O_2) が含まれている排ガスを、酸化アルミニウムに接触させた場合には、酸化アルミニウムの表面に固体状の酸化シリコン (SiO_2) が形成し、酸化アルミニウムがフッ素含有化合物を分解する能力が低下することがあった。

そこで、排ガスを酸化アルミニウムに接触させる前に、前処理装置で排ガス中の SiF_4 等の触媒毒を予め分解、除去することが好ましい。例えば、排ガスを、

ゼオライト等の固形薬剤を充填した充填塔を通過させることにより、 SiF_4 を分解、除去することができる。

- あるいは、 HF 等のフッ素含有化合物については、排ガスに水、好ましくは、アルカリ性の薬液を噴霧することにより、あるいは、排ガスを水中、好ましくは、
- 5 アルカリ性の薬液中に導いてバブリングすることにより、除去することができる。

前処理装置 32 として用いることができる装置は、例えば、特願平 10-168572 号、「無機ハロゲン化ガスを含有する排ガスの処理方法」に記載されている。この出願の全ての開示は、本出願に援用される。

- 充填塔 10 中の酸化アルミニウムは、フッ素含有化合物、特に、フッ素含有有機化合物をフッ化水素 (HF) に分解する。従って、充填塔 10 から排出される
- 10 排ガスには、多量のフッ化水素が含有することになる。そこで、後処理装置で、 HF を除去することが好ましい。

- HF などの酸性ガスを除去するための後処理装置としては、例えば、陰イオン交換樹脂を充填した充填塔等の乾式装置、又は、水を用いた湿式装置が挙げられる。
- 15 湿式装置としては、水、好ましくは、アルカリ性の薬液を排ガスに噴霧する噴霧装置、排ガスを水中、好ましくは、アルカリ性の薬液中に導いて、バブリングする装置が挙げられる。

- 前処理装置及び後処理装置の噴霧装置及びバブリング装置については、例えば、WO 99/24151 及び WO 99/20374 に記載されている。これらの国際公開の全ての開示は、本願に援用される。
- 20

実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

参考例 1～4

- 25 径 25 mm の石英製カラムを用い、これに層高 100 mm となるように処理剤を充填した。

これをセラミック電気管状炉に装着し、処理剤層を 700℃ に加熱したところに、 N_2 ガスで希釈した C_2F_6 の単独ガスを通ガスした。ガス流量は 408 sccm で、SV は 500 hr^{-1} とした。 C_2F_6 の入口ガス濃度は、1% に調整した。

処理性能をみるため、出口ガスを適宜分析し、 C_2F_6 の除去率が90%以下に下がった時点で通ガスを停止し、それまでの通ガス量から C_2F_6 の処理量を求めた。 C_2F_6 の分析方法は、TCD検出器付ガスクロマトグラフ装置によった。

- 5 処理剤はいずれも水澤化学製の市販品を用いた。参考例1では、 γ -アルミナ（ネオビードGB-26）、参考例2では、HYゼオライト（ミズカシーブスY-520）、参考例3では、Hモルデナイト（Hモルデナイト）、参考例4では、H-ZSM-5ゼオライト（ミズカシーブスEX-122-H）を用いた。何れの参考例でも、処理剤の形状は粒状であり、粒径は、それぞれ2.6mm、1mm、1mm、1.5mmとした。結果を表1に示す。

表1

	処理剤	C_2F_6 の処理量 (リットル/リットル)
参考例1	γ -アルミナ	8.0
参考例2	HYゼオライト	0.1
参考例3	Hモルデナイト	2.5
参考例4	H-ZSM-5ゼオライト	1.3

- 10 Hゼオライトである参考例2～4よりも、参考例1の γ -アルミナが最も性能が高かった。

実施例1、比較例1～比較例3

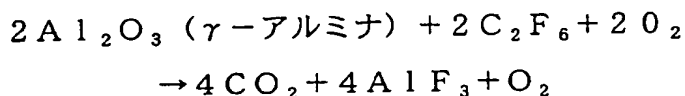
- 15 先の参考例と同じ試験装置を用い、処理剤として γ -アルミナのみ充填した。充填量や粒径は同じとし、 N_2 ガスで希釈した C_2F_6 に、添加ガスとして O_2 、 H_2 を任意の割合で混合させた。実施例1では、 H_2 の添加量を C_2F_6 のフッ素原子量に対してH原子量が当原子比になるようにし、 O_2 の添加量は、導入する H_2 に対して等モル以上とした。

- 20 比較例1及び2は、それぞれ、添加ガスとして O_2 単独及び H_2 単独とした。また比較例3では、 O_2 と H_2 を添加するものの、 H_2 の添加量を O_2 よりも過剰にした。処理温度はいずれも800℃とした。入口ガスや出口ガスの C_2F_6 、 O_2 、 H_2 、CO、 CO_2 の分析方法は、TCD検出器付ガスクロマトグラフ装置で定量

した。処理性能をみるため、出口ガスを適宜分析し、 C_2F_6 の除去率が95%以下に下がった時点で通ガスを停止し、それまでの通ガス量から C_2F_6 の処理量を求めた。

結果を表2に示す。出口ガスの各成分の濃度は、 C_2F_6 の除去率が95%の時の値を記す。

比較例1では、 H_2 を添加していないが、その場合の反応は次のようになる。



このように、触媒の γ -アルミナが、 AlF_3 に変化するため触媒活性が劣化して、ライフが短くなる。この反応は、 H_2 の添加量が、 C_2F_6 のフッ素原子量より少ない場合も生じ、触媒の γ -アルミナが転化して、触媒活性が低下する。

一方、 H_2 を等量以上添加していると、 C_2F_6 中のフッ素原子は HF となり、 AlF_3 は生成せず、触媒の γ -アルミナは反応せず、触媒活性の低下はない。

実施例1では、先の H_2 と O_2 の混合割合にすることにより、一酸化炭素(CO)の生成量が抑えられるとともに、 C_2F_6 の処理量は117リットル/リットルと飛躍的に延びた。一方、比較例1の O_2 単独では、一酸化炭素(CO)の発生は抑えられるものの、ライフが短かった。また、比較例2、3の様に、 H_2 単独もしくは H_2 を O_2 より過剰に導入すると、一酸化炭素(CO)が大量に発生する上に、処理量も少なかった。

実施例2、3、比較例4

先の実施例と同じ試験装置や γ -アルミナを用い、粒径は0.8mmとし、同じ充填量にしたところに、 N_2 ガスで希釈した C_2F_6 に、添加ガスとして H_2 や O_2 を添加した。即ち、 C_2F_6 のフッ素原子に対して水素原子が等原子比となる H_2 量と、導入する水素ガスの等モル以上の O_2 ガスとした。実施例2、3では処理剤層温度をそれぞれ、800℃、900℃とした。比較例4では、温度を700℃に下げた。

入口ガスや出口ガスの各成分の分析方法は、ガスクロマトグラフによった。

C_2F_6 の処理量は、出口ガスの C_2F_6 を適宜分析し、 C_2F_6 の除去率が95%以下に下がった時点での通ガス量から求めた。

結果を表2に示す。出口ガスの各成分の濃度は、 C_2F_6 の除去率が95%の時の値を示す。

- 5 実施例2、3では、温度を800℃、900℃で C_2F_6 を処理したが、いずれも一酸化炭素(CO)の発生は少なく、処理量も高くなっていた。比較例4では、処理温度を700℃に下げたところ、 C_2F_6 の分解能が著しく低くなっていた。

表2

	処理剤	処理剤 層温度 (℃)	総流入 ガス量 (sccm)	入口ガス濃度			出口ガス濃度			C_2F_6 処理量 (l/l)
				C_2F_6 (%)	O_2 (%)	H_2 (%)	C_2F_6 (ppm)	CO (ppm)	CO_2 (ppm)	
実施例1	γ -アルミナ	800	413	1.13	5.2	3.5	630	140	15800	117
比較例1	γ -アルミナ	800	418	1.32	3.5	0	690	190	17700	6.8
比較例2	γ -アルミナ	800	400	1.45	0	7.6	770	10000	5000	7.1
比較例3	γ -アルミナ	800	418	1.41	3.4	7.4	800	9300	9200	11
実施例2	γ -アルミナ	800	408	1.16	5.7	3.6	580	90	23200	120
実施例3	γ -アルミナ	900	408	1.18	5.6	3.5	590	70	23600	100
比較例4	γ -アルミナ	700	408	1.16	5.8	3.5	580	1500	16300	5.8

実施例4、5、比較例5

- 先の実施例1と同じ試験装置や γ -アルミナを用い、粒径は0.8mmとし、
 10 同じ充填量にしたところに、 N_2 ガスで希釈した C_3F_8 に、添加ガスとして H_2 や O_2 を添加した。 C_3F_8 のフッ素原子に対して水素原子が等原子比になる H_2 量と、導入する H_2 量の等モル以上の O_2 を添加した。実施例4、5では処理剤層温度をそれぞれ800℃、900℃とした。比較例5では温度を700℃にした。入口ガスや出口ガスの各成分の分析方法はガスクロマトグラフ法とした。 C_3F_8
 15 の処理量は、出口ガスの C_3F_8 を適宜分析し、 C_3F_8 の除去率が95%以下に下がった時点での通ガス量から求めた。

結果を表3に示す。出口ガスの各成分の濃度は、 C_3F_8 の除去率が95%の時の値を示す。

C_3F_8 に対しても本処理法で高い性能が得られることがわかった。

比較例 6 ～ 10

表 1 や表 2 で使用した試験装置や処理剤を用い、充填量や粒径は同じとし、

- 5 N_2 ガスで希釈した C_3F_8 に、添加ガスとして O_2 、 H_2 を任意の割合で混合させた。

比較例 6 ～ 8 は γ -アルミナを使用し、比較例 9、10 では、それぞれ γ -アルミナの次に性能が良かった H モルデナイト、H-ZSM-5 ゼオライトとした。比較例 6、7 では、それぞれ添加ガスとして O_2 単独、 H_2 単独とした。また、

- 10 比較例 8 では、 H_2 の添加量を O_2 より過剰とした。さらに、比較例 9、10 では、 H_2 と O_2 の添加量として、 C_3F_8 のフッ素原子量に対して H 原子量が等原子比となる H_2 量とし、 O_2 は導入する H 量の等モル以上とした。

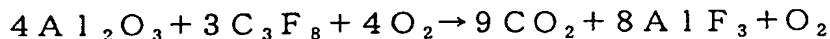
処理剤温度は $800^\circ C$ とした。入口ガスや出口ガスの各成分の分析方法は、ガスクロマトグラフ法とした。 C_3F_8 の処理量は、出口ガスの C_3F_8 を適宜分析し、

- 15 C_3F_8 の除去率が 95% 以下に下がった時点で通ガス量から求めた。

結果を表 3 に示す。出口ガスの各成分の濃度は、 C_3F_8 の除去率が 95% の時の値を示す。

- C_3F_8 を γ -アルミナで分解しても、 O_2 単独、 H_2 単独ならびに H_2 を O_2 より過剰に添加した場合、高い処理量は得られなかった。また、 H_2 と O_2 の添加量を最適な割合に混合しても、 γ -アルミナ以外の H モルデナイト、H-ZSM-5 ゼオライト等の H 型ゼオライトでの処理性能は低かった。
- 20

比較例 6 では、下式により γ -アルミナが AlF_3 と変化して劣化する。



25

γ -アルミナが劣化すると触媒活性が劣化してライフが短くなる。

一方、 H_2 をその原子量が C_3F_8 のフッ素原子量以上になるように添加すると、 C_3F_8 中のフッ素原子は HF となり、 AlF_3 は生成せず、 γ -アルミナの触媒活性の低下はない。

表 3

	処理剤	処理剤 層温度	総流入 ガス量	入口ガス濃度			出口ガス濃度			C ₂ F ₆ 処理量 (l/l)
				C ₃ F ₈	O ₂	H ₂	C ₃ F ₈	CO	CO ₂	
				(%)	(%)	(%)	(ppm)	ppm	(ppm)	
実施例 4	γ-アルミナ	800	408	1.14	5.6	4.6	570	90	34100	110
実施例 5	γ-アルミナ	900	408	1.15	5.6	4.6	580	65	34300	95
比較例 5	γ-アルミナ	700	408	1.14	5.7	4.6	270	2600	23700	5.0
比較例 6	γ-アルミナ	800	408	1.14	5.6	0	570	180	26100	6.4
比較例 7	γ-アルミナ	800	408	1.15	0	7.5	580	11500	11000	7.0
比較例 8	γ-アルミナ	800	408	1.14	3.8	7.6	570	11000	13500	11
比較例 9	H モルデ ナイト	800	408	1.15	5.6	4.6	580	20000	15000	6.5
比較例 10	H-ZSM- 5 ゼライト	800	408	1.14	5.6	4.6	570	1500	13500	4.3

実施例 6、7、比較例 11

実施例 1 と同じ試験装置を用いた。γ-アルミナの粒径は 0.8 mm として、同じ充填量にした。そして、N₂ ガスで希釈した CF₄ に、添加ガスとして H₂ や O₂ を添加した。即ち、CF₄ の F 原子に対して H 原子が等原子比になる量の H₂ と、H₂ ガスの等モル以上の O₂ ガスとを添加した。実施例 6、7 では処理剤層の温度をそれぞれ 800℃、900℃ とした。比較例 11 では温度を 700℃ にした。入口ガスや出口ガスの各成分の分析方法はガスクロマトグラフ法とした。CF₄ の処理量は、出口ガスの CF₄ を適宜分析し、CF₄ の除去率が 95% 以下に下がった時点での通ガス量から求めた。

- 10 結果を表 4 に示す。出口ガスの各成分の濃度は、CF₄ の除去率が 95% の時の値を示す。

CF₄ に対しても本処理法で高い性能が得られることがわかった。

比較例 12～16

- 15 表 1 や表 2 で使用した試験装置や処理剤を用い、充填量や粒径は同じとし、N

H_2 ガスで希釈した CF_4 に、任意の割合の O_2 ガス及び H_2 ガスを混合させた。

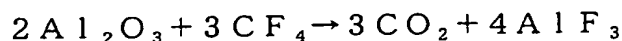
比較例12～14は γ -アルミナを使用し、比較例15、16では、それぞれ γ -アルミナの次に性能が良かったHモルデナイト、H-ZSM-5ゼオライトを使用した。比較例12、13では、それぞれ添加ガスとして O_2 単独、 H_2 単独とした。また、比較例14では、 H_2 の添加量を O_2 より過剰とした。さらに、比較例15、16では、 CF_4 のフッ素原子量に対してH原子量が等原子比となる量の H_2 を添加し、導入する H_2 ガスの等モル以上の O_2 ガスを添加した。

処理剤温度は800℃とした。入口ガスや出口ガスの各成分の分析方法は、ガスクロマトグラフ法とした。 CF_4 の処理量は、出口ガスの CF_4 を適宜分析し、 CF_4 の除去率が95%以下に下がった時点で通ガス量から求めた。

結果を表4に示す。出口ガスの各成分の濃度は、 CF_4 の除去率が95%の時の値を示す。

γ -アルミナを用いて CF_4 を分解する場合には、添加ガスが O_2 単独のとき（比較例12）、 H_2 単独のとき（比較例13）、ならびに H_2 を O_2 より過剰に添加したとき（比較例14）、高い処理量は得られなかった。また、 H_2 と O_2 の添加量を最適な割合に混合しても、 γ -アルミナ以外のHモルデナイト（比較例15）、H-ZSM-5ゼオライト（比較例16）等のH型ゼオライトでの処理性能は低かった。

比較例12では、下式により γ -アルミナが AlF_3 と変化して劣化する。



そして、 γ -アルミナが劣化すると触媒活性が劣化してライフが短くなる。

一方、 H_2 を CF_4 のフッ素原子の量以上になるように添加すると、 CF_4 中のフッ素原子は HF となり、 AlF_3 は生成せず、 γ -アルミナの触媒活性の低下はない。

表4

	処理剤	処理剤 層温度	総流入 ガス量	入口ガス濃度			出口ガス濃度			CF ₄ 処理量
				CF ₄	O ₂	H ₂	CF ₄	O ₂	H ₂	
				(%)	(%)	(%)	(ppm)	ppm	(ppm)	
実施例 6	γ-アルミナ	800	408	1.02	3.0	2.1	510	5	9690	52
実施例 7	γ-アルミナ	900	408	1.01	3.0	2.1	510	5	9590	47
比較例 11	γ-アルミナ	700	408	1.02	3.0	2.1	510	1000	8690	3.9
比較例 12	γ-アルミナ	800	408	1.02	3.0	0	510	100	9590	4.5
比較例 13	γ-アルミナ	800	408	1.03	0	4.2	500	4900	4900	4.9
比較例 14	γ-アルミナ	800	408	1.02	3.0	4.2	500	4700	4900	5.8
比較例 15	H モルデ ナイト	800	408	1.02	3.0	2.1	510	5100	4600	2.1
比較例 16	H-ZSM- 5ゼオライト	800	408	1.03	3.0	2.1	510	1000	8700	1.7

実施例 8

γ-アルミナとしてネオビードGB-08（水澤化学製、主成分γ-アルミナ）を用いてCF₄処理試験を行った。

実施例 1 と同じ試験装置を用い、次の条件でCF₄、H₂、O₂を通ガスした。

- 5 出口ガスを適宜分析し、CF₄の処理性能を調べた。実験条件を次に示す。

まず、下記の濃度のCF₄、H₂及びO₂を添加した窒素ガスを、1～2時間、連続して通ガスした。その後、約1時間の間、下記の濃度のH₂とO₂を添加した窒素ガスを導入し、処理剤内に残留するFを、HFとして排出させるようにした。そして、再び、下記の濃度のCF₄、H₂及びO₂を添加した窒素ガスを、1～2

- 10 時間、連続して通ガスし、このサイクルを繰り返した。

（実験条件）

①流入濃度： CF₄ 1%

H₂ 3.0%

O₂ 5.7%

- 15 導入するH₂量は、CF₄のF量と当量（2%）以上とし、O₂はH₂より過剰とした。

②総ガス流量：408 s c c m

- ③充填量：49ml (25mmφ×100mmh)
- ④SV : 500 hr⁻¹ (15Lカラムで125L/min相当)
- ⑤処理剤 : ネオビードGB-08 (水澤化学製、主成分γ-アルミナ)
- ⑥ヒーター制御温度：900℃

5

(試験結果)

結果を表5に示す。これより次のことがいえる。

- ①380minの間CF₄を100%分解除去することができた。
- ②その後徐々に除去率は低下するものの、720min後において80%の除去率が得られていた。
- ③副成分ガスとしてCO、CO₂、HF、H₂、SiF₄が存在し、このうちCO、H₂は数ppmレベルであった。
- ④CO₂はCF₄の炭素原子とほぼ当量生成しており、CF₄は完全に分解されていた。

10

表5 CF₄の処理試験結果

処理時間 (min)	出口ガス								CF ₄ の 除去率 (%)
	CF ₄ (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (%)	HF (ppm)	H ₂ (ppm)	O ₂ (%)	total-F (mg/m ³)	total-Si (mg/m ³)	
0~5	<1	<2	1.03	<1	<2	4.3	<1	<1	100
5~10	<1	<2	0.91	<1	<2	4.4	<1	<1	100
10~15	<1	<2	1.01	<1	<2	4.3	<1	<1	100
15~20	<1	<2	1.02	<1	<2	4.3	<1	<1	100
20~25	<1	<2	0.99	<1	<2	4.3	<1	<1	100
25~30	<1	<2	1.02	<1	<2	4.5	<1	<1	100
30~35	<1	<2	1.04	<1	<2	4.3	<1	<1	100
35~40	<1	<2	1.02	<1	<2	4.4	<1	<1	100
40~45	<1	<2	1.00	<1	<2	4.3	<1	<1	100
45~50	<1	<2	1.06	<1	<2	4.3	<1	<1	100
50~55	<1	<2	1.11	<1	<2	4.3	14	15	100
55~60	<1	<2	1.00	2	<2	4.4	16	9.8	100
60~65	<1	<2	1.01	5400	<2	4.3	180	150	100
65~70	<1	<2	1.01	5400	<2	4.3	1820	500	100
70~80	<1	<2	0.99	5400	<2	4.3	890	290	100
80~90	<1	<2	1.00	5400	<2	4.2	1100	320	100
90~100	<1	<2	0.99	5400	<2	4.2	2140	490	100
100~110	<1	<2	1.02	5400	37	4.2	1350	500	100
110~120	<1	<2	1.00	5400	63	4.2	1320	470	100
120~130	<1	<2	1.02	150	4.0	4.0	590	190	100
130~140	<1	<2	1.07	140	4.9	4.2	560	190	100
140~150	<1	<2	1.07	450	4.2	4.2	1560	550	100
150~160	<1	<2	1.10	2100	4.1	4.2	8760	2240	100
160~170	<1	<2	1.07	2600	4.0	4.2	11700	3180	100
170~180	<1	<2	1.10	3500	3.6	4.3	13000	3860	100
180~190	<1	5	1.07	3500	4.1	4.1	13700	3460	100
190~200	<1	5	1.05	2600	4.0	4.4	13600	3330	100
200~210	<1	2	1.09	2600	4.3	4.2	12300	3430	100
210~220	<1	10	1.08	5400	5.5	4.2	12300	3250	100
220~230	<1	5	1.02	2100	21	4.3	13000	3220	100
230~240	<1	8	1.03	5400	3.4	4.3	13300	3570	100
250~260	<1	<2	1.00	3500	6.4	3.9	2160	780	100
270~280	<1	<2	0.99	10400	7.8	4.1	9920	2330	100
290~300	<1	5	1.02	10400	6.5	4.0	12500	3270	100
310~320	<1	5	1.06	3500	7.1	4.2	2690	1770	100
330~340	<1	5	1.04	10400	6.4	4.1	2610	1700	100
350~360	<1	5	1.04	10400	6.1	4.1	29800	7850	100
370~380	<1	<2	1.07	5000	5.1	3.9	1120	610	100
410~420	4.1	6	1.06	800	3.8	3.8	1570	960	99.96
470~480	54	5	1.04	950	4.2	4.0	64400	30000	99.46
490~500	160	<2	0.90	3500	<2	4.4	1730	1230	98.4
530~540	390	5	0.99	3500	2.2	4.2	10900	3850	96.1
590~600	590	5	0.94	5200	5.2	4.3	27000	9890	94.1

610~620	1020	3	0.97	10400	2.1	3.9	14100	3810	89.8
650~660	1570	3	0.92	10400	83	4.0	2080	1830	84.3
710~720	2110	3	0.90	10400	93	4.0	2270	840	78.9

本発明によれば、排ガス中のフッ素含有化合物を高い分解率で分解することができる。また、有害かつ処理が困難なCOを多量に発生させることなく、長時間処理することができる。

請求の範囲

1. フッ素含有化合物を含有する排ガスを、前記フッ素含有化合物を分解する
のに十分な高温にて、酸化アルミニウムと接触させて、前記排ガス中のフッ素含
5 有化合物を分解する方法。
2. 前記接触工程が、前記フッ素含有化合物中のフッ素原子がHFになるのに
必要なモル数以上の水素ガス (H_2) の存在下で行われる、請求項1に記載の方
法。
3. 前記接触工程が、前記フッ素含有化合物中のフッ素原子がHFになるのに必
10 要なモル数の1.5倍以上の水素ガス (H_2) の存在下で行われる、請求項1に
記載の方法。
4. 前記接触工程が、前記水素ガスのモル数以上の酸素ガスの存在下で行われる、
請求項2に記載の方法。
5. 前記フッ素含有化合物が、炭素原子、硫黄原子又は窒素原子を含み、前記接
15 触工程が、前記炭素原子がCO₂になるのに必要なモル数以上、前記硫黄原子が
SO₂になるのに必要なモル数以上、又は窒素原子がNO₂になるのに必要なモル
数以上の酸素ガス (O₂) の存在下で行われる請求項2に記載の方法。
6. 前記酸化アルミニウムが、 γ -アルミナを含む請求項1に記載の方法。
7. 前記酸化アルミニウムが、粒状である請求項1に記載の方法。
- 20 8. 前記高温が、約800℃～約900℃の温度範囲である請求項1に記載の方
法。
9. 前記フッ素含有化合物が、C₂F₆、C₃F₈、CF₄、CHF₃、SF₆又はN
F₃を含む請求項1に記載の方法。
10. 前記排ガスが、半導体デバイス製造装置から排出されたものである、請求
25 項1に記載の方法。
11. 前記排ガスから前記酸化アルミニウムの触媒毒を除去し、次いで、前記接
触工程を行う請求項1に記載の方法。
12. 前記排ガスからSiF₄を除去し、次いで、前記接触工程を行う請求項1
に記載の方法。

13. 前記接触工程の後に、更に、酸性ガスを除去する工程を有する請求項1に記載の方法。
14. 水を用いて酸性ガスを除去する請求項13に記載の方法。
15. 酸化アルミニウムを収容する容器と、
- 5 フッ素含有化合物を含有する排ガスを、前記容器に通す通路と、を含む、フッ素含有化合物を含む排ガスの処理装置。
16. 前記酸化アルミニウムを、フッ素含有化合物を分解するのに十分な高温に加熱することができる、加熱装置を更に含む請求項15に記載の装置。
17. フッ素含有化合物中のフッ素原子がHFになるのに必要なモル数以上の水素ガス (H_2) を供給するための供給装置を更に含む請求項15に記載の装置。
- 10 18. 酸化剤を供給するための供給装置を更に含む、請求項15に記載の装置。
19. 前記フッ素含有化合物が、炭素原子、硫黄原子又は窒素原子を含み、前記酸化剤は、前記炭素原子が CO_2 になるのに必要なモル数以上、前記硫黄原子が SO_2 になるのに必要なモル数以上、又は窒素原子が NO_2 になるのに必要なモル数以上の O_2 を供給するための供給装置を更に含む、請求項15に記載の装置。
- 15 20. 前記酸化アルミニウムが、 γ -アルミナを含む請求項15に記載の装置。
21. 前記酸化アルミニウムが、粒状である請求項15に記載の装置。
22. 前記通路が、半導体デバイス製造装置の排出口に連結されている、請求項15に記載の装置。
- 20 23. 前記容器が、充填塔である、請求項15に記載の装置。
24. 前記容器の上流に、排ガスから前記酸化アルミニウムの触媒毒を除去する前処理装置を更に有する請求項15に記載の装置。
25. 前記容器の上流に、排ガスから SiF_4 を除去する前処理装置を更に有する請求項15に記載の装置。
- 25 26. 前記容器の下流に、酸性ガスを除去する後処理装置を有する請求項15に記載の装置。
27. 前記後処理装置が、水を用いて酸性ガスを除去する請求項26に記載の装置。
28. チャンバー内にて、半導体デバイスの前駆体を、フッ素含有化合物を含む

エッチングガス又はそのプラズマでエッチングする工程と；

フッ素含有化合物を含有する排ガスを前記チャンバーから排出する工程と；

前記排ガスを、前記フッ素含有化合物を分解するのに十分な高温にて、酸化アルミニウムと接触させて、前記排ガス中のフッ素含有化合物を分解する工程と；

5 を含む、半導体デバイスの製造方法。

29. 前記接触工程が、前記フッ素含有化合物中のフッ素原子がHFになるのに必要なモル数以上の水素ガス (H_2) の存在下で行われる、請求項28に記載の方法。

30. 化学蒸着装置のチャンバー内において、薄膜形成ガスを半導体デバイスの
10 前駆体に化学蒸着させて薄膜を形成する工程と、

得られた半導体デバイスを前記チャンバーから取り出す工程と、

前記化学蒸着装置の前記チャンバーを、フッ素含有化合物を含むクリーニングガスでクリーニングする工程と、

15 フッ素含有化合物を含む、前記クリーニング工程の排ガスを、前記フッ素含有化合物を分解するのに十分な高温にて、酸化アルミニウムと接触させて、前記排ガス中のフッ素含有化合物を分解する工程と；

を含む、半導体デバイスの製造方法。

31. 前記接触工程が、前記フッ素含有化合物中のフッ素原子がHFになるのに必要なモル数以上の水素ガス (H_2) の存在下で行われる、請求項30に記載の
20 方法。

図 1

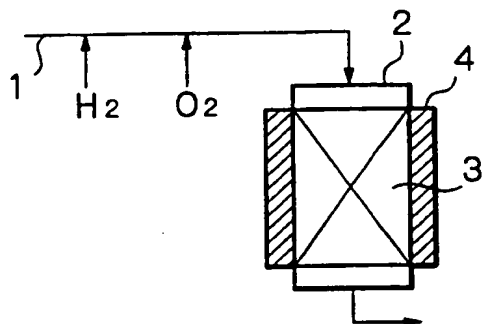


図 2

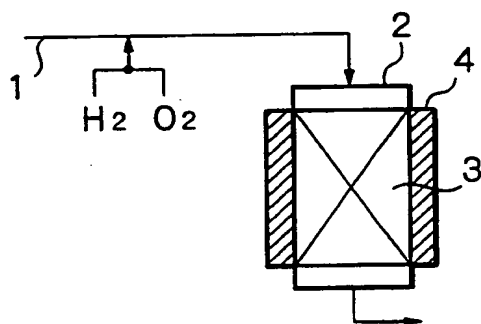


図 3

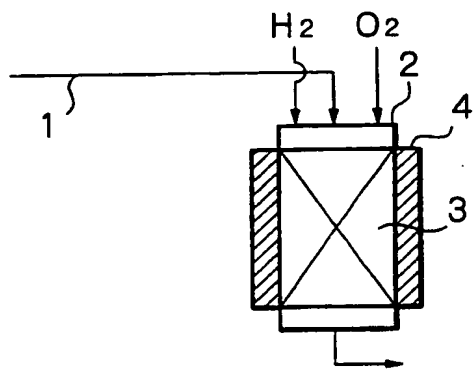


図 4

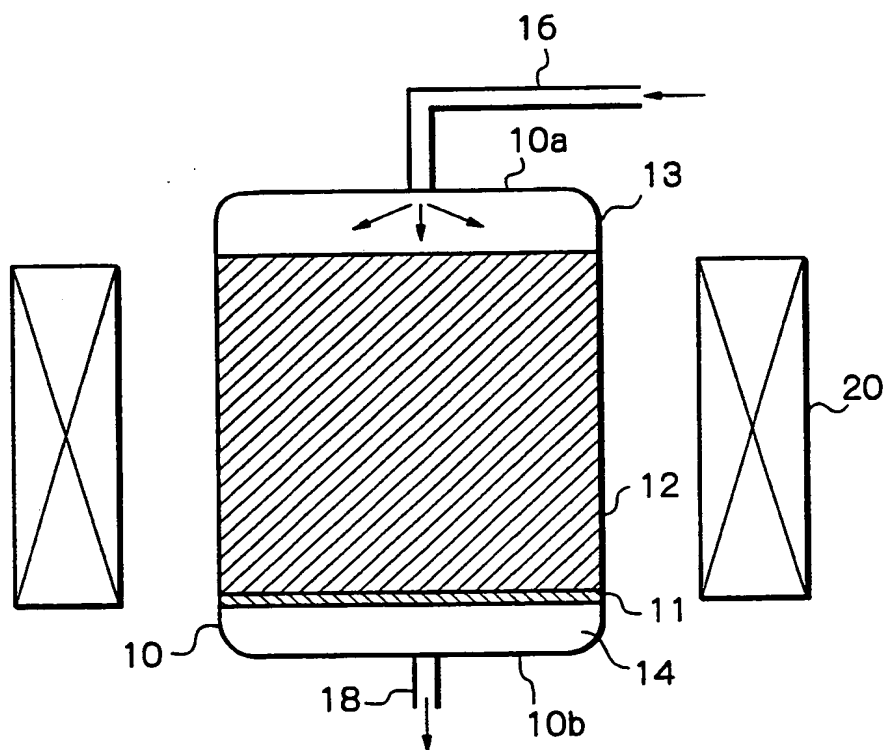


図 5

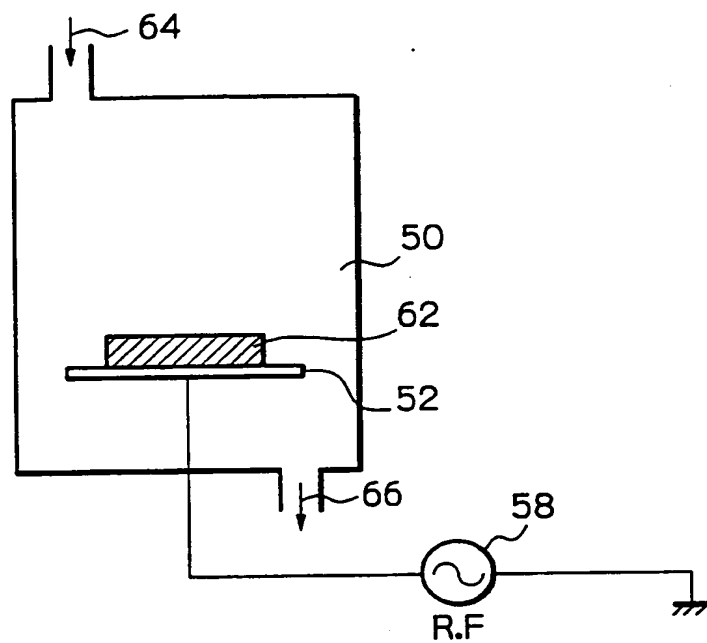


図 6

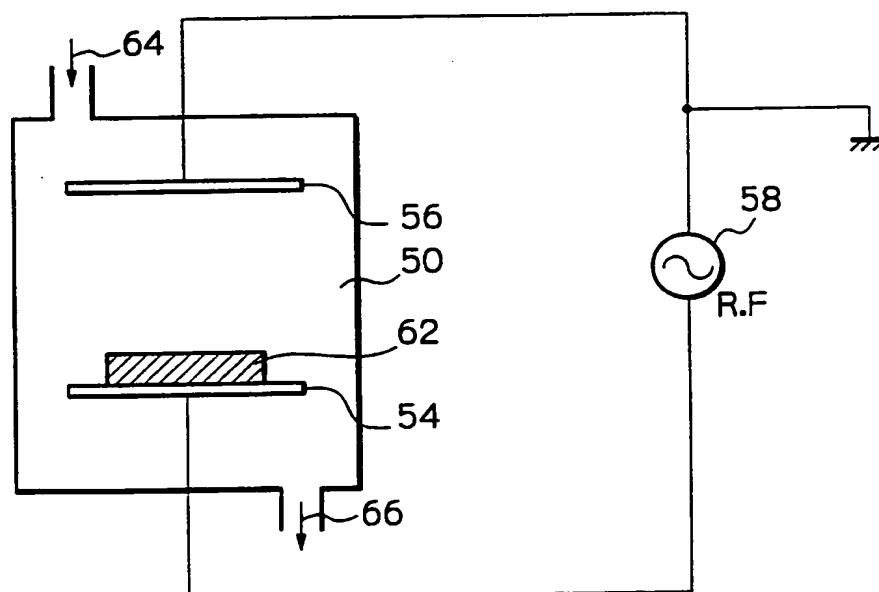


図 7

